Zur Kenntnis des 1-Methyl-2.4.5-triamino-6-oxypyrimidins

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt
von der Philosophischen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Von

Heinrich Wienberg
aus Soerhausen (Hannover)

Tag der Promotion: 15. Mai 1918

Referenten:

Professor E. Fischer

Professor S. Gabriel

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Dem Andenken meiner lieben Mutter

und

meinem lieben Vater

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533920_0184

Einleitung

Aminopyrimidine sind bereits seit dem Jahre 1848 bekannt. Größere Bedeutung jedoch hat diese Körperklasse erst viel später erlangt, nachdem nämlich ihre nahe Beziehung zur Harnsäure und Puringruppe bekannt geworden war.

Im oben genannten Jahre untersuchten Kolbe und Frankland[1] die Einwirkung von Alkalimetallen auf Nitrile in der Absicht, aus Cyanalkylen das Cyan durch metallisches Kalium herauszunehmen. Das Ergebnis ihrer Versuche war, daß sie einen dem Cyanäthyl isomeren Körper bekamen, den sie Kyanäthin nannten. Sie vertraten nun die Auffassung, daß es ein sogenanntes gepaartes Amid

$$C_7 \begin{matrix} H_{13} \\ (CN)_2 \end{matrix} . NH_2$$

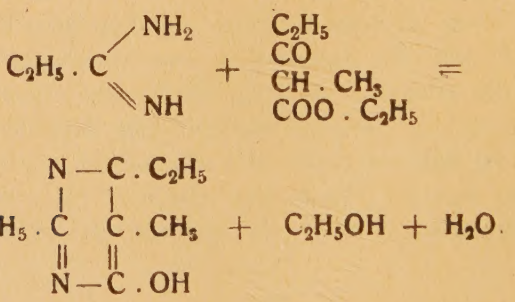
sei. Nachdem A. W. Hofmann die Di- und Triamine entdeckt hatte, war man der Meinung, es sei ein Triamin von der Formel $(C_3H_5)_3N_3$. Später wieder war man der Ansicht, es könne ein Cyanürtriäthyl $(C_2H_5)_3(CN)_3$ vorliegen. Aufklärung über diese Verbindung und damit auch über das auf demselben Wege gefundene Kyanmethin und andere ähnliche Körper brachte E. v. Meyer[2].

---

1. Ann. Chem. Pharm. 65, 296.
2. J. f. prakt. Chemie 22, 261.

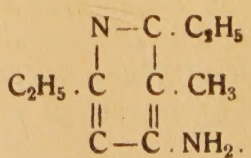
E. v. Meyer erkannte, daß alle diese Verbindungen eine Aminogruppe enthalten. Er ersetzte im Kyanäthin die Aminogruppe nacheinander durch OH, Cl, (OC_2H_5), H, und es gelang ihm dann umgekehrt, aus dem chlorhaltigen Körper durch Einwirkung von Ammoniak die ursprüngliche Base wieder zu gewinnen.

Weitere Untersuchungen führten E. v. Meyer[3] dann zu der Erkenntnis, daß das Kyanäthin die Aminoverbindung eines Ringkörpers, und zwar die eines Diazins sei. Durch Kondensation von Propionamidin mit Propionylpropionsäureäthylester gewann E. v. Meyer nämlich ein Oxymethyldiäthylpyrimidin nach der Gleichung:



und diese Verbindung erwies sich als identisch mit dem Oxykörper, den er, wie oben erwähnt ist, aus dem Kyanäthin dadurch erhalten hatte, daß er die Aminogruppe durch OH ersetzte.

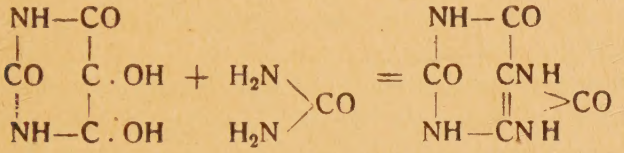
Somit ist das Kyanäthin ein Methyldiäthylaminopyrimidin von der Formel:



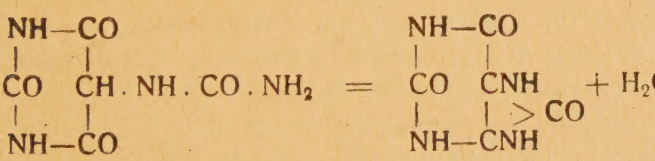
3. J. f. prakt. Chemie 39, 262.

Das Pyrimidin selbst $C_4H_4N_2$ ist später von Gabriel[4] dargestellt worden. Derivate des Pyrimidins kann man auf mannigfaltigen Wegen gewinnen.

Das erste Pyrimidinderivat, das in einen Körper der Harnsäurereihe, und zwar in die Harnsäure selbst umgewandelt wurde, war Tetraoxypyrimidin oder Isodialursäure. Robert Behrend[5] gelang es, dieses Oxypyrimidin mit Harnstoff zu Harnsäure zu vereinigen:



Einen anderen Weg von der Pyrimidin- zur Harnsäuregruppe fand darauf E. Fischer[6]. Er ging aus von der Pseudoharnsäure $C_5H_6N_4O_4$, dem Karbamid eines Trioxypyrimidins, und zeigte, daß man durch geeignete Behandlung mit Säuren, z. B. Oxalsäure, aus diesem Körper 1 Mol Wasser abspalten kann und dadurch Harnsäure erhält:



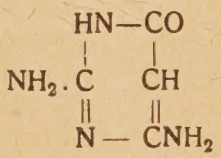
Die Umwandlung der Harnsäure in die Purinbasen, namentlich in Guanin, Xanthin usw. ist ebenfalls von E. Fischer durchgeführt worden.

Eine Methode zur direkten Ueberführung von Pyri-

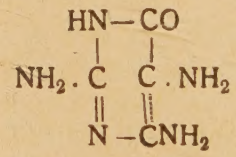
4. Ber. 32, 1525.
5. Ann. 251, 235.
6. Ber. 28, 2473.

midinen in Purine wurde von W. Traube[7] ausgearbeitet. Als Beispiel sei hier die Synthese des Guanins durch W. Traube angeführt.

Cyanessigester gibt bei der Behandlung mit Guanidin das 2, 4-Diamino-6-oxypyrimidin



das durch salpetrige Säure in das Isonitrosoderivat übergeführt wird. Letzteres läßt sich durch Schwefelammonium reduzieren, und das hierbei entstehende 2, 4, 5-Triamino-6-oxypyrimidin



liefert bei der Behandlung mit Ameisensäure Guanin.

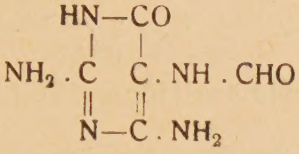
Die letzte von W. Traube veröffentlichte Untersuchung auf dem Gebiete der Purinbasen zeigt einen Weg zur Synthese methylierter Guanine, von denen einige auf dem Wege der Umwandlung methylierter Harnsäure schon früher durch E. Fischer erhalten worden waren.

W. Traube und Dudley[8] verfuhren folgendermaßen: Sie fanden, daß das oben erwähnte 2, 4, 5-Triamino-6-oxypyrimidin, welches bei längerem Kochen mit Ameisensäure vollständig in Guanin übergeht, durch gelinderes Behandeln

7. Ber. 33, 1371.

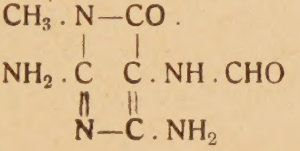
8. Ber. 46, 3839.

mit der genannten Säure ein Formylderivat von der Zusammensetzung

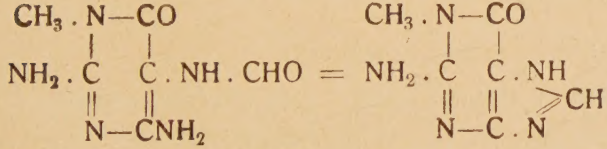


liefert.

Wurde nun dieser Formylkörper mit methylierenden Agentien, z. B. mit Methylsulfat, in alkalischer Lösung behandelt, so entstand ein Monomethylderivat, indem die Methylgruppe in Stellung 1 trat:



Durch Wasserabspaltung geht dieses 1-Methyl-2, 4-diamino-5-formylamino-6-oxypyrimidin in das 1-Methylguanin über



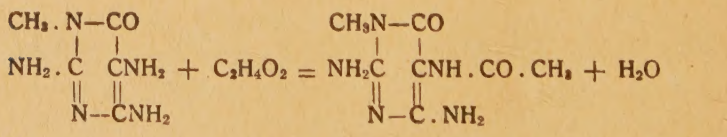
Auf Veranlassung von Herrn Prof. W. Traube habe ich es unternommen, das 1-Methyl-2, 4-diamino-5-formylamino-6-oxypyrimidin näher zu untersuchen, die Formylgruppe abzuspalten und die zugehörige, noch unbekannte Base daraus zu gewinnen mit dem besonderen Ziele, neue Purinderivate darzustellen.

Theoretischer Teil.

Erhitzt man das 1-Methyl-2, 4-diamino-5-formylamino-6-oxypyrimidin mit verdünnten Mineralsäuren, so wird die Formylgruppe abgespalten, und es entstehen die entsprechenden Salze, die meist gut kristallisieren. Auf diese Weise habe ich das Sulfat des 1-Methyltriaminooxypyrimidins dargestellt.

Das Chlorhydrat dieses Pyrimidins erhielt ich dadurch, daß ich das Formylderivat in überschüssiger rauschender Salzsäure löste und die Lösung im Vakuum verdunsten ließ. Der Rückstand ist dann das salzsaure Salz des 1-Methyltriaminooxypyrimidins.

Wird das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidinsulfat unter Zusatz von geschmolzenem Natriumazetat mit der 8—10 fachen Menge Eisessig 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so entsteht unter Wasseraustritt ein Azetylderivat nach der Gleichung:



Denselben Körper erhielt ich auch, wenn ich statt Eisessig frisch destilliertes Essigsäureanhydrid verwendete.

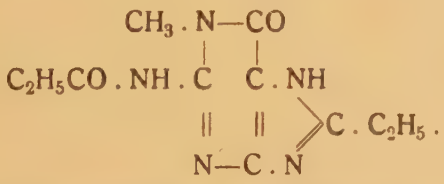
Gestützt auf den Nachweis von W. Traube[9], daß in

9. Ber. 33, 3072.

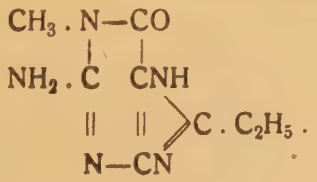
analogen Fällen die Anlagerung des Säurerestes an die in Stellung 5 befindliche Aminogruppe erfolgt, nehme ich an, daß obige Formel dem neuen Azetylderivat zukommt.

Es müßte möglich sein, die Azetylverbindung durch Wasserabspaltung in 1, 8-Dimethylguanin überzuführen. Erhitzt man sie mit Essigsäureanhydrid längere Zeit im Einschlußrohr, so erhält man zwar einen Körper, der, da er wie Guanin beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure einen gelben Rückstand gibt, auf Vorliegen eines Guaninderivates schließen läßt, der aber bei der Analyse keine befriedigenden Resultate lieferte, so daß seine Natur noch zweifelhaft erscheint.

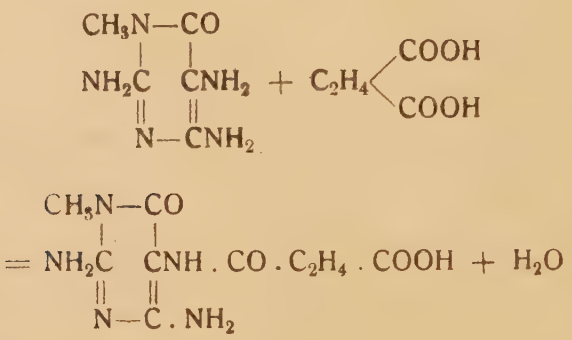
In derselben Weise wie Essigsäureanhydrid ließ ich Propionsäureanhydrid auf das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin einwirken. In diesem Falle tritt unter zweifacher Wasserabspaltung Ringschluß, also Bildung eines Purinkörpers ein, doch entstand nicht, wie zu erwarten war, das 1-Methyl-8-äthylguanin selbst, sondern dessen Propionylderivat, indem die Propionsäure offenbar auch mit der in Stellung 2 befindlichen Aminogruppe reagierte:



Erst durch Behandeln der Verbindung mit Schwefelsäure erhielt ich das 1-Methyl-8-äthylguanin, da hierdurch die Propionylgruppe als Propionsäure abgespalten wurde:



Durch Erhitzen eines Gemisches von 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin und Bernsteinsäure auf 170—180 ° bildet sich unter Wasseraustritt das 1-Methyl-2, 4-diamino-6-oxy-5-succinaminoxypyrimidin nach der Gleichung:

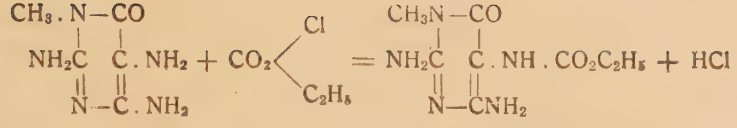


Löst man das Natriumsalz dieser Verbindung in wenig Wasser und fügt zu der Lösung in der Kälte Essigsäure, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein isomerer Körper in feinen Kristallen ab.

Ich habe vergeblich versucht, diesen Körper unter H_2O-Abspaltung in das 1-Methylguanin-8-propionsäure überzuführen. Eine solche Abspaltung von Wasser ließ sich weder dadurch erreichen, daß man den Körper in Gestalt seiner Alkalisalze, noch dadurch, daß man ihn mit Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr, mit Bernsteinsäureanhydrid oder mit geschmolzener Oxalsäure im offenen Gefäße erhitzte.

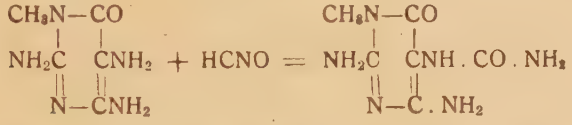
Auch eine Behandlung des isomeren Körpers in derselben Weise blieb erfolglos.

Läßt man Chlorkohlensäureäthylester auf 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin in alkalischer Lösung einwirken, so entsteht nach der Gleichung

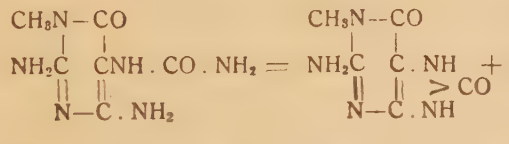


ein Urethan, das 1-Methyl-karboxäthyltriaminooxypyrimidin.

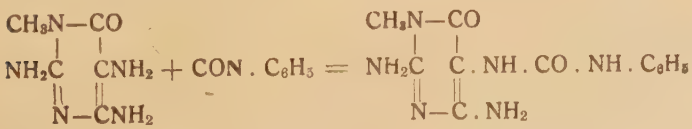
Den diesem Urethan entsprechenden Harnstoff erhält man durch Behandlung der Base mit Cyansäure. Für die Darstellung des Körpers genügt es, das Sulfat des 1-Methyltriaminooxypyrimidins mit Kaliumcyanat zu kochen. Es entsteht so das 1-Methyl-2, 4-diamino-5-karbamino-6-oxypyrimidin nach folgender Gleichung:



Diese Verbindung spaltet in der Hitze Ammoniak ab und geht in das 1-Methyl-2-amino-6, 8-dioxypurin über:



Nach der von E. Fischer[10] für die Anlagerung von Phenylcyanat an Uramil gegebenen Anweisung läßt sich Phenylcyanat auch an 1-Methyltriaminooxypyrimidin anlagern. Es bildet sich ein Phenylharnstoff, und zwar das 1-Methyl-2, 4-diamino-5-phenylkarbamino-6-oxypyrimidin nach der Gleichung:

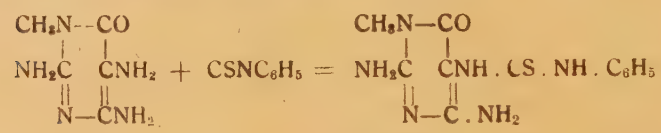


10. Ber. 33, 1701.

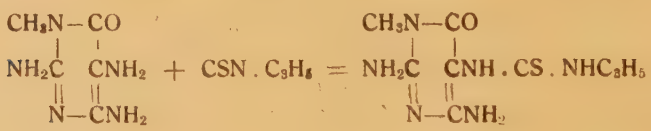
Leider gelang es mir nicht, diesen Körper in ein Purin zu überführen, da weder durch Erhitzen im Luftbade, noch durch Kochen mit Salzsäure Ammoniak abgespalten wurde.

Sehr glatt entstehen durch Einwirkung von Senfölen auf das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin Thioharnstoffe. Für die Darstellung dieser Körper genügt es, das 1-Methyltriaminooxypyrimidinsulfat in der entsprechenden Menge Natronlauge zu lösen und mit den Senfölen, die man zur besseren Mischung mit absol. Alkohol verdünnt, kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen.

Mit Phenylsenföl erhielt ich auf diese Weise einen Phenylthioharnstoff nach der Gleichung:



Durch Einwirkung von Allylsenföl entstand ein Allylthioharnstoff nach folgender Gleichung:



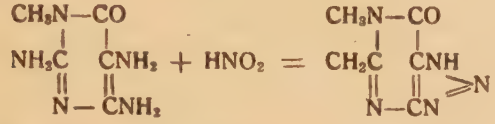
Die Ueberführung der beiden Thioharnstoffe in Purine bietet große Schwierigkeiten, die zu überwinden sich bisher als unmöglich erwies.

Dieses Resultat war nicht zu erwarten und ist um so schwerer zu erklären, als die ganz analogen Verbindungen, das Triaminooxyallylthiopyrimidin und Triaminooxyphenylthiopyrimidin von Goslich[11], die sich von den hier in Rede stehenden nur durch den Mindergehalt einer Methyl-

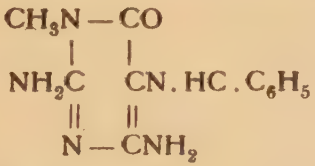
11. Dissertation, Berlin 1902.

gruppe unterscheiden, ganz glatt unter Abspaltung von Ammoniak in schwefelhaltige Guaninderivate übergehen.

Salpetrige Säure wirkt schon in der Kälte auf das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin ein, und es entsteht unter Austritt von 2 Molekülen Wasser ein Azimid nach der Gleichung:

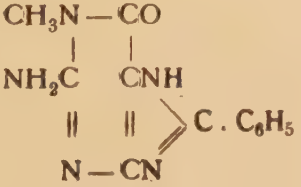


Löst man das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidinsulfat in heißem Wasser, gibt zu der Lösung die berechnete Menge Natronlauge und darauf Benzaldehyd in geringem Ueberschuß, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit die Benzylidenverbindung des Pyrimidins, nämlich das 5-Benzyliden-1-methyl-2, 4, 5-trimanino-6-oxypyrimidin



in gelben Kristallen ab.

Es gelang, die Benzylidenverbindung durch Oxydation mittels wasserfreien Eisenchlorids in alkoholischer Lösung in das 1-Methyl-8-phenylguanin

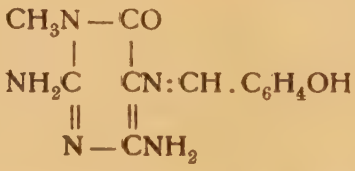


überzuführen.

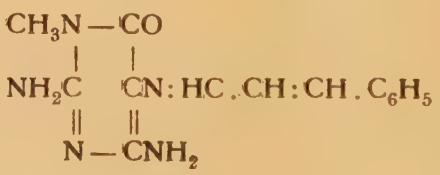
Auch Salizylaldehyd und Zimtaldehyd geben mit 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin Kondensationsprodukte.

In diesen beiden Fällen wurde die Operation in der Kälte vorgenommen. Das Pyrimidinsulfat wurde in der berechneten Menge 1/1 norm. Natronlauge gelöst und nach Zusatz von wenig Alkohol der Aldehyd hinzugefügt.

Durch Einwirkung von Salizylaldehyd entstand auf diese Weise das 5-Oxybenzyliden-1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin:



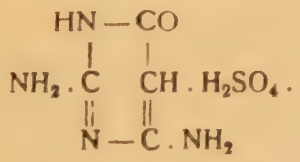
Mit Zimtaldehyd lieferte die Base 5-Cinnamyliden-1-methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin:



Praktischer Teil.

Das Ausgangsmaterial wurde nach dem Verfahren von W. Traube[12] dargestellt. Der Gang der Darstellung ist kurz folgender:

2 Atomgewichte Natrium werden in absol. Alkohol gelöst, 5 g Natrium in etwa 100 ccm Alkohol. Zu der kalten Lösung gibt man sodann 1 Mol Cyanessigester und 1 Mol in absol. Alkohol gelöstes Guanidinrhodanat und kocht die Mischung 30 Minuten am Rückflußkühler. Der sich abscheidende Niederschlag wird abfiltriert und in Wasser wieder gelöst. Wird die Lösung dann mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschuß versetzt, so scheidet sich daraus das Sulfat des 2, 4-Diamino-6-oxypyrimidins ab:

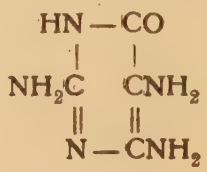


Mit gutem Erfolge konnte ich statt des Guanidinrhodanates auch das in Alkohol sehr wenig lösliche Nitrat verwenden. Die Reaktion verläuft dann natürlich träger, und man muß das Erhitzen länger fortsetzen. Doch bekam ich auch hier eine Ausbeute von 70—75%, wenn ich Natrium

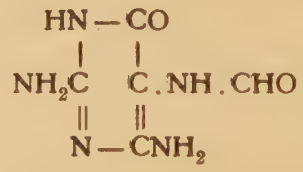
12. Ber. 33, 1371.
46, 3843.

und Ester in geringem Ueberschuß verwandte und das Gemisch etwa 8 Stunden im Sieden ließ.

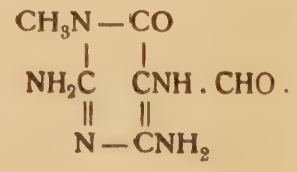
Durch Behandlung mit salpetriger Säure liefert das 2, 4-Diamino-6-oxypyrimidin eine Isonitrosoverbindung, die durch Reduktion mit Schwefelammonium in das 2, 4, 5-Triamino-6-oxypyrimidin übergeht:



Kocht man diese Base nach den Angaben von Traube und Dudley[13] mit Ameisensäure vom spez. Gewicht 1,20 (auf 30 g Base 100 ccm Ameisensäure), so bildet sich das Formylderivat des Triaminooxypyrimidins:



das durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung in das 1-Methyl-2, 4-diamino-6-oxy-5-formylaminopyrimidin übergeht:



13. Ber. 46, 3845.

Abspaltung der Formylgruppe aus dem 1-Methyl-2, 4-diamino-6-oxy-5-formylaminopyrimidin.

Zur Abspaltung der Formylgruppe erhitzt man den Formylkörper mit verdünnten Mineralsäuren, wodurch man die entsprechenden Salze des 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxy-pyrimidins erhält, die meist gut kristallisieren.

Zur Darstellung des Sulfates z. B. wurden 10 g der Base mit der doppelten Menge verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und wieder eingedampft und so fort, bis der Geruch nach Ameisensäure völlig verschwunden war.

Der erkaltete halbfeste Rückstand wird auf Ton abgepreßt und aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Das Salz fällt dann in farblosen Prismen aus.

Es löst sich leicht in Natronlauge, schwerer in heißem Wasser, verdünnten Säuren und Ammoniak, gar nicht in Alkohol und Aether. Es schmilzt bei 245° unter Zersetzung, reduziert ammoniakalische Silberlösung und hinterläßt beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure einen purpurroten Rückstand.

Eine Analyse des Körpers ergab folgende Werte, nach welchen das Salz 1 Mol Kristallwasser enthält:

188,6 mg Sbst. gaben 160,4 mg $BaSO_4$,

181,5 mg Sbst. gaben 41,3 ccm N bei 22° C und 754 mm,

161,4 mg Sbst. gaben 130 mg CO_2 und 69,7 mg H_2O

$C_5H_9N_5O \cdot H_2SO_4 + H_2O$

Ber. 25,83% N; 22,14% C; 4,80% H; 11,80% S.

Gef. 25,61% N; 21,97% C; 4,83% H; 11,68% S.

Wasserbestimmung:

682,6 mg Substanz verloren beim Erhitzen auf 160° 45,3 mg.

Ber für 1 Mol H_2O: 6,64%.

Gef.: 6,63%.

Schwefelbestimmung des wasserfreien Sulfates:

278,7 mg Substanz gaben 256,9 mg $BaSO_4$.

Ber. 12,65% S.

Gef. 12,66% S.

Um das Chlorhydrat des 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidins zu erhalten, löst man die Formylverbindung in überschüssiger rauchender Salzsäure und läßt die Lösung im Vakuum verdunsten. Nach kurzer Zeit schon beginnt das neue Salz sich abzuscheiden. Zur Reinigung wird das Chlorhydrat in heißem Wasser gelöst, die Lösung durch Tierkohle entfärbt und aus dem Filtrat von der Tierkohle das Chlorhydrat durch Alkohol wieder gefällt. Es scheidet sich in dünnen Blättchen aus.

Das Salz löst sich leicht in heißem Wasser und Ammniak, schwerer in kaltem Wasser, Natronlauge und verdünnten Säuren, so gut wie gar nicht in Alkohol und Aether. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung und hinterläßt beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure einen roten Fleck.

Darstellung von Methylguanidin aus 1-Methyl-2,4-diamino-5-formylamino-6-oxypyrimidin.

Auf einem ähnlichen Wege, auf welchem es E. Fischer[14] gelang, aus 1, 7-Dimethylguanin Methylguanin zu erhalten, nämlich durch Oxydation mittels Kaliumchlorat und Salzsäure, gelang es mir, diese Verbindung auch aus 1-Methyl-2, 4-diamino-5-formylamino-6-oxypyrimidin zu gewinnen.

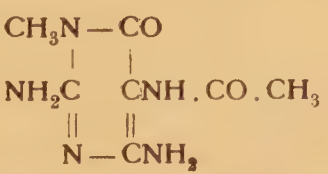
1 g der genannten Base wird mit 60 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,08 übergossen und in die Mischung im

14. Ber. 30, 2414.

Laufe von etwa 2 Stunden 0,65 g Kaliumchlorat eingertagen. Die Base geht während der Operation allmählich in Lösung. Die Flüssigkeit dampft man darauf im Vakuum bei 60° ein und nimmt den Rückstand mit warmem Alkohol auf, wobei der größte Teil des Chlorkaliums zurückbleibt. Letzteres wird abfiltriert und das Filtrat wieder eingedampft. Die wässerige Lösung des so erhaltenen Rückstandes wird nun mit Natronlauge genau neutralisiert und darauf mit einer kalten Lösung von Natriumpikrat versetzt, worauf das Methylguanidinpikrat ausfällt. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhielt ich es in langen, gelben Blättchen, die den von E. Fischer gefundenen Schmelzpunkt — 200° — zeigen.

Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid auf 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

1 Mol 1-Methyltriaminooxypyrimidinsulfat wird unter Zusatz von 2 Mol geschmolzenen Natriumazetats mit der 8—10 fachen Menge Eisessig 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei vollständige Lösung eintritt. Beim Erkalten scheidet sich das Azetylderivat des 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidins



in nadelförmigen Kristallen ab. Es wird aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert und fällt aus der erkaltenden Lösung in farblosen, sternförmig gruppierten Nadeln aus, die 1 Mol Wasser enthalten.

Dasselbe Azetylderivat erhält man unter Verwendung von Essigsäureanhydrid auf folgende Weise.

Das obige Pyrimidinsulfat wird mit der berechneten Menge geschmolzenen Natriumazetats gemischt und mit der 5—7fachen Menge frisch destillierten Essigsäureanhydrids 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Azetylderivat bleibt hier in Lösung, während ein anorganisches Salz sich abscheidet. Letzteres wird abfiltriert, und das Filtrat wird, um die Essigsäure zu vertreiben, zunächst mehrmals mit Wasser und darauf noch ein paarmal mit Ammoniak eingedampft. Der Rückstand wird auf Ton abgepreßt und aus heißem Ammoniak umkristallisiert. Man erhält den Körper in langen, farblosen Nadeln.

Das Azetylderivat löst sich leicht in heißem Wasser und verdünnten Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure, Natronlauge und Ammoniak, hat also den Charakter einer schwachen Base. In Aether und Alkohol ist es so gut wie nicht löslich. Wird es mit rauchender Salpetersäure eingedampft, so hinterläßt es einen roten Fleck.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werte:

102,5 mg Subst. ergaben 29,4 ccm N bei 19° C und 747 mm Druck,

154,5 mg Subst. ergaben 219,1 mg CO_2 und 85,0 mg H_2O.

$C_7H_{11}N_5O_2 + H_2O$.

Ber. 32,55% N; 38,87% C; 6,05% H.

Gef. 32,41% N; 38,68% C; 6,15% H.

Erhitzt man den Azetylkörper 3 Stunden auf 130°, so verliert er sein Kristallwasser:

1,1438 g Subst. verloren 0,1002 g = 8,76% H_2O.

Für 1 Mol H_2O

Ber. 8,53%.

Gef. 8,76%.

Analyse des wasserfreien Körpers:

97,0 mg Subst. gaben 30,1 ccm N bei 14° und 740 mm, 150,7 mg Subst. gaben 235,1 mg CO_2 und 75,3 mg H_2O.

$C_7H_{11}N_5O_2$

Ber. 35,53% N; 42,64% C; 5,59% H.
Gef. 35,50% N; 42,55% C; 5,57% H.

Die Ueberführung des Azetylkörpers in Dimethylguanin gelang, wie schon erwähnt, nicht. Da der Körper kein Natriumsalz bildet, so konnte hier der in analogen Fällen vielfach eingeschlagene Weg, durch Erhitzen des Natriumsalzes des betreffenden Körpers Wasserabspaltung und somit Ringschluß zu erzielen, nicht benutzt werden.

Zwecks Wasserabspaltung wurde die Verbindung mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid im Einschlußrohr 3 Stunden auf 160° erhitzt. Der Inhalt des Rohres, eine dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit, wurde dann so oft mit Wasser eingedampft, bis der Geruch nach Essigsäure verschwunden war, darauf noch zweimal mit Ammoniak, um etwaige als Seitenketten eingetretene Azetylgruppen zu entfernen. Beim Umkristallisieren des schließlich erhaltenen Rückstandes erhielt ich weiße, seidenartige Nadeln.

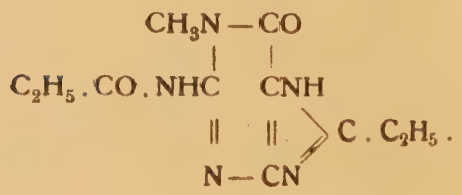
Sie unterschieden sich durch ihre leichte Löslichkeit in Ammoniak und Alkalien deutlich von ihrer Muttersubstanz, dem Azetylkörper. Beim Eindampfen mit konzentrierter Salpetersäure ergaben sie im Gegensatz zu dem letzteren ferner nicht wie diese einen roten Rückstand, sondern einen gelben, ähnlich wie Guanin.

Den Analysen nach scheint hier aber doch nicht das erwartete 1,8-Dimethylguanin vorzuliegen.

Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

Das 1-Methyltriaminooxypyrimidin wird mit der berechneten Menge propionsauren Natriums gemischt und darauf mit der 5fachen Menge Propionsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das sich abscheidende anorganische Salz wird abfiltriert und das Filtrat mehrmals mit Wasser eingedampft, um die überschüssige Propionsäure zu vertreiben. Den Rückstand löst man in heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle. Beim Erkalten kristallisiert aus dem Filtrat von der Tierkohle die neue Verbindung in langen Nadeln aus, die wasserfrei sind. Eine Probe der mit rauchender Salpetersäure eingedampften Substanz hinterläßt einen gelblich-weißen Rückstand.

Wie die Analyse ergab, liegt in der neuen Verbindung das 1-Methyl-8-äthyl-2-propionylguanin vor, also ein Körper von der Formel:



Analyse:

104,4 mg Subst. gaben 25,15 ccm N bei 18° C und 762 mm,
172,9 mg Subst. gaben 335,0 mg CO_2 und 95,6 mg H_2O.

$C_{11}H_{15}N_5O_2$

Ber. 28,11% N; 53,01% C; 6,02% H.
Gef. 28,00% N; 52,84% C; 6,18% H.

Die Propionylgruppe wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure leicht abgespalten. Aus der heißen Lösung des so erhaltenen Sulfates fällt man die Schwefelsäure mit

Bariumkarbonat, worauf das 1-Methyl-8-äthylguanin sich in Gestalt sehr feiner Nadeln ausscheidet.

Das neue Guaninderivat löst sich leicht in heißem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; in Ammoniak dagegen ist es schwer, in Alkohol und Aether gar nicht löslich. Bei 110° getrocknet, enthält es noch 1 Mol Kristallwasser, das bei 160° fortgeht. Die mit Salpetersäure eingedampfte Substanz hinterläßt einen gelblichen Rückstand.

Wasserbestimmung:

383,4 mg Subst. verloren beim Erhitzen auf 160° 32,8 mg H_2O.

Ber. 8,53% H_2O.

Gef. 8,56% H_2O.

Analyse: Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung.

113,5 mg Subst. gaben 32,6 ccm N bei 18,5° C und 761 mm,

174,5 mg Subst. gaben 291,3 mg CO_2 und 97,6 mg H_2O.

$C_8H_{11}N_5O + H_2O$

Ber. 33,17% N; 45,50% C; 6,26% H.

Gef. 33,15% N; 45,53% C; 6,16% H.

Einwirkung von Bernsteinsäure auf 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

Um ein Succinylderivat des 1-Methyltriaminooxypyrimidins zu gewinnen, verreibt man das Sulfat der Base unter Zusatz von 1 Mol bernsteinsauren Natriums mit 4—6 fachen Menge Bernsteinsäure und verwandelt das Gemisch durch etwas Wasser in einen Brei, um die Bestandteile in möglichst enge Berührung zu bringen. Das Wasser wird darauf weggekocht und der Rückstand in einem Oelbade weiter erhitzt. Ist die Temperatur auf 160° C gestiegen, so vermindert man den Druck und erhält die Temperatur auf

170—180°. Das Gemisch schmilzt, und das bei der Reaktion frei werdende Wasser verdampft sehr rasch. Die Reaktion ist als beendet anzusehen, wenn Bernsteinsäure anfängt überzusublimieren.

Nach dem Erkalten wird die überschüssige Bernsteinsäure durch heißen Alkohol aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Den Rückstand löst man dann in siedendem Wasser und erhält nach dem Erkalten der Lösung den Succinaminokörper in vierseitigen, farblosen Prismen, die wasserfrei sind.

Die Verbindung löst sich leicht in heißem Wasser und verdünnten Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure, Ammoniak und Natronlauge. Beim Eindampfen mit konz. Salpetersäure gibt sie einen roten Fleck.

Analyse:

111,4 mg Subst. gaben 27,2 ccm N bei 24,5° C und 760 mm,
146,1 mg Subst. gaben 224,5 mg CO_2 und 70,5 mg H_2O.

$C_9H_{13}N_5O_4$

Ber. 27,45% N; 42,35% C; 5,10% H.
Gef. 27,34% N; 41,91% C; 5,40% H.

Löst man das 1-Methyl-2, 4-diamino-6-oxy-5-succinaminopyrimidin in der berechneten Menge Natronlauge und fügt Alkohol hinzu, so fällt das Natriumsalz des Körpers aus. Wird dieses Salz in wenig Wasser gelöst und in der Kälte mit 50%iger Essigsäure versetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Körper aus, der aus heißem Wasser nadelförmig auskristallisiert. Dampft man diese Verbindung mit rauchender Salpetersäure ein, so hinterläßt auch sie einen roten Fleck. Sie ist im Gegensatz zu dem Ausgangskörper in Ammoniak und Alkalien leicht löslich.

Analyse:

105,6 mg Subst. gaben 23,7 ccm N bei 26,5° und 759 mm,
132,8 mg Subst. gaben 181,6 mg CO_2 und 71,6 mg H_2O,
das ist in Prozenten:

24,93% N; 37,30% C; 6,03% H.

Es lag nun, da weniger Stickstoff und Kohlenstoff, aber mehr Wasserstoff gefunden worden war als beim Ausgangskörper, die Vermutung nahe, daß eine isomere Verbindung mit Kristallwasser, und zwar 2 Mol desselben erhalten worden war.

Gewißheit verschaffte die Wasserbestimmung.

292,2 mg Substanz verloren beim Erhitzen auf 120° 36,2 mg. Durch weiteres Erhitzen fand keine Gewichtsabnahme mehr statt.

Ergebnis:

Gef. 36,20 mg = 12,39%.

Ber. für 2 Mol H_2O: 12,37%.

Sehr zahlreiche Versuche wurden angestellt, um das Succinaminopyrimidin unter H_2O-Abspaltung in ein Purin, nämlich in das 1-Methyl-Guanin-8-propionsäure überzuführen, ein Homologes der von Steinbach[15] erhaltenen Guaninpropionsäure.

Ich versuchte nach den folgenden Methoden zum Ziele zu kommen, die in scheinbar ganz analogen Fällen immer mit Erfolg angewandt worden sind.

1. Die Succinaminoverbindung wurde mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade eingedampft in der Erwartung, daß dadurch schon die Umwandlung in ein Purinderivat stattfinden sollte. Eine mit Salpetersäure eingedampfte Probe des erhaltenen Natriumsalzes hinterließ jedoch einen roten Rückstand. Es hatte demnach kein Ringschluß stattgefunden.

2. Auch durch Erhitzen des Natriumsalzes auf 210°, 240°, 250° bis zu 5 Stunden wurde kein Wasser abgespalten und somit ein Ringschluß nicht erzielt.

---

15. Dissertation, Berlin 1908.

3. Der Körper wurde in alsolutem Alkohol suspendiert, in den man darauf trockene Salzsäure einleitete. Es entstand eine klare Lösung, die sich auch nach längerem Stehen nicht trübte. Wurde sie auf dem Wasserbade eingedampft, so blieb ein violetter Rückstand, der beim Eindampfen mit Salpetersäure einen roten Fleck gab. Also auch hier hatte ein Ringschluß zum Purin nicht stattgefunden.

4. Ferner versuchte ich, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Wasserabspaltung zu erzielen, indem ich die Substanz mit der 10fachen Menge Anhydrid im Einschlußrohr 3 Stunden auf 170° erhitzte. Nach dem Erkalten des Rohres wurde der Inhalt desselben bis zum Verschwinden der Essigsäure mit Wasser eingedampft und darauf noch zweimal mit Ammoniak, um etwaige als Seitenketten eingetretene Acetylgruppen zu entfernen. Durch Umkristallisieren des so erhaltenen Rückstandes aus heißem Wasser erhielt ich den Ausgangskörper zurück.

5. Ebenso erfolglos verlief auch der Versuch, durch Erhitzen der Succinaminoverbindung mit der 10fachen Menge Bernsteinsäureanhydrid im offenen Gefäße auf 280° Wasser abzuspalten. Nach Behandlung der Schmelze mit heißem Alkohol kristallisierte ich den Rückstand aus heißem Wasser um und erhielt den Ausgangskörper zurück.

6. Auch nach dem Verfahren von E. Fischer[16] gelang es mir nicht, den Ringschluß unter Wasserabspaltung herbeizuführen. Das Succinaminopyrimidin wurde in die 100fache Menge geschmolzener Oxalsäure eingetragen und die Masse schnell auf 190° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die in der Schmelze gebliebene Säure durch heißen Alkohol entfernt und der Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert. Wie bei 4. und 5. erhielt ich auch hier die Succinaminoverbindung zurück.

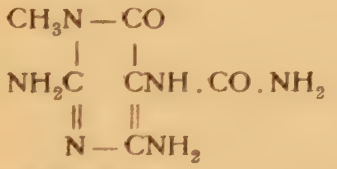
---

16. Ber. 28, 2473.

7. Der isomere Körper wurde nach dem unter 4, 5 und 6 angegebenen Verfahren behandelt. Doch wurde ein Ringschluß zum Guanin nicht erzielt.

Einwirkung von Kaliumcyanat auf 1-Methyl-2. 4. 5-triamino-6-oxypyrimidin.

5 g des 1-Methyltriaminooxypyrimidinsulfats wurden in wenig heißem Wasser gelöst und 3,2 g Kaliumcyanat dazugegeben. Wurde darauf das Gemisch über freier Flamme zum Sieden erhitzt, so war nach wenigen Minuten die Umsetzung beendet, und das neue Harnstoffderivat



begann sich auszuscheiden.

Der Körper löst sich leicht in heißem Wasser und verdünnten Säuren, schwer in Alkalien und Ammoniak, gar nicht in Alkohol und Aether. Aus heißem Wasser kristallisiert er in farblosen Prismen aus, die 1 Mol Kristallwasser enthalten. Einen Schmelzpunkt besitzt diese Verbindung nicht; bei höherer Temperatur bräunt und zersetzt sie sich. Dampft man den Harnstoff mit rauchender Salpetersäure ein, so gibt er einen roten Rückstand.

Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab folgende Werte:

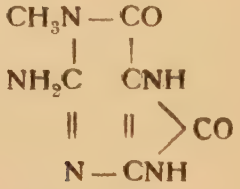
102,0 mg Subst. gaben 34,6 ccm N bei 17,5° C und 750 mm,
163,9 mg Subst. gaben 203,4 mg CO_2 und 80,4 mg H_2O.

$C_6H_{10}N_6O_2 + H_2O$

Ber. 38,88% N; 33,33% C; 5,54% H.
Gef. 38,73% N; 33,85% C; 5,50% H.

Ueberführung des 1-Methyl-2. 4-diamino-5-karbamino-6-oxypyrimidin in 1-Methyl-2-amino-6. 8-dioxypurin.

Erhitzt man den Karbaminokörper, so spaltet er zunächst das Kristallwasser und bei 220° Ammoniak ab, und es entsteht das 1 Methyl-2-amino-6, 8-dioxypurin:



Beim Erhitzen auf 220° verloren 674,8 mg Substanz 116,4 mg.

Für 1 Mol $H_2O + 1$ Mol NH_3
Ber. 16,21%.
Gef. 17,25%.

Das Purinderivat löst sich glatt in verdünnten Alkalien, schwer in heißem Wasser und verdünnten Säuren, gar nicht in Alkohol und Aether. Zur Reinigung wird es in heißem Wasser unter Zusatz von wenig Natronlauge gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Säuert man dann das Filtrat von der Tierkohle mit Essigsäure an, so fällt das Purin in feinen Kristallen wieder aus.

Der Körper besitzt keinen charakteristischen Schmelzpunkt. Er reduziert ammoniakalische Silberlösung wie viele ähnlich konstituierte Substanzen. Das Kristallwasser entweicht vollständig beim Erhitzen auf 130°:
953,6 mg Subst. verloren 86,7 mg.

Ber. für 1 Mol H_2O: 9,09%.
Gef. für 1 Mol H_2O: 9,04%.

Eine Analyse des bei 130° getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

100,1 mg Substanz gaben 33,1 ccm N bei 16° C und 749 mm Druck,

150 mg Substanz gaben 221,6 mg CO_2 und 53,4 mg H_2O.

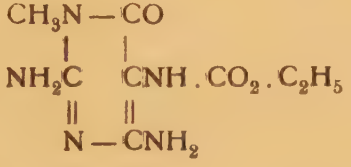
$C_6H_7N_5O_2$

Ber. 39,78% C; 3,86% H; 38,67% N.

Gef. 40,18% C; 3,97% H; 37,95% N.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

5 g Pyrimidinsulfat (1 Mol) werden in 28 ccm (3 Mol) 2/1 norm. Natronlauge gelöst und zu dieser Lösung 2 g Chlorkohlensäureester (1 Mol) gefügt. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, und nach kurzer Zeit scheidet sich das Urethanderivat 1-Methylkarboxäthyltriaminooxypyrimidin:



in gelblichen Kristallen ab.

Aus Wasser kristallisiert der Körper in gelblichen Prismen um, die kein Kristallwasser enthalten. In verdünnten Mineralsäuren ist er leicht, in Alkalien und Ammoniak schwer löslich. Ammoniakalische Silberlösung wird durch diese Verbindung gleichfalls reduziert. Beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure hinterläßt sie einen roten Fleck.

Analyse:

103,7 mg Subst. gaben 28,4 ccm N bei 22,5° und 760 mm Druck,

139,7 mg Subst. gaben 214,5 mg CO_2 und 75,8 mg H_2O.

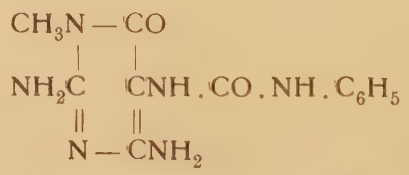
$C_8H_{13}N_5O_3$

Ber. 30,84% N; 42,28% C; 5,73% H.

Gef. 31,05% N; 41,88% C; 5,93% H.

Einwirkung von Phenylcyanat auf 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

Zur Anlagerung von Phenylcyanat an das 1-Methyl-triaminooxypyrimidin verfährt man nach der von E. Fischer[17] gegebenen Anweisung, indem man zunächst das Pyrimidinsulfat in der berechneten Menge 2/1 norm. Natronlauge löst und zu der auf 0° abgekühlten Lösung 1 Mol Phenylcyanat tropfenweise unter beständigem Umschütteln und fortwährender Abkühlung zugibt. Man wartet mit dem Zugeben von Phenylcyanat jedesmal so lange, bis der Geruch nach demselben in der Flasche nicht mehr wahrnehmbar ist. Einhaltung der niedrigen Temperatur und kräftiges Schütteln sind von wesentlichem Einfluß auf die Reaktion. Schon während der Operation scheidet sich der Phenylharnstoff, das 1-Methyl-2, 4-diamino-5-phenylkarbamino-6-oxypyrimidin kristallinisch ab:



Die Verbindung ist in verdünnten Säuren leicht, in Wasser schwer, in Natronlauge und Ammoniak so gut wie nicht löslich.

---

17. Ber. 33, 1701.

Zur Reinigung wird der Phenylharnstoff in angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle behandelt und filtriert. Setzt man zu dem Filtrat Ammoniak, so fällt das 1-Methyl-2, 4-diamino-5-phenylkarbamino-6-oxypyrimidin in durchsichtigen, gelben Tafeln aus, die wasserfrei sind.

Wird der Körper mit rauchender Salpetersäure eingedampft, so entsteht ein purpurroter Fleck.

Analyse:

105,2 mg Subst. gaben 29 ccm N bei 27° und 757 mm Druck,
101,0 mg Subst. gaben 193,2 mg CO_2 und 49,2 mg H_2O.

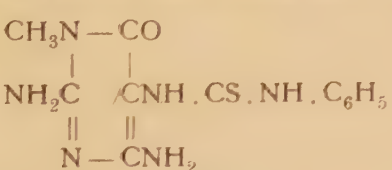
$C_{12}H_{14}N_6O_2$

Ber. 30,62% N; 52,56% C; 5,11% H.
Gef. 30,40% N; 52,17% C; 5,45% H.

Ein Ringschluß zum Purin durch Abspaltung von Ammoniak gelang mir weder durch Erhitzen des Phenylharnstoffs im Luftbade, noch durch Kochen desselben mit Salzsäure, was in manchen analogen Fällen zum Ziele führte.

Anlagerung von Phenylsenföl an das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

5 g Pyrimidinsulfat werden in der berechneten Menge 2/1 norm. Natronlauge gelöst. Zu der Lösung gibt man darauf 2,5 g Phenylsenföl, mit absol. Alkohol verdünnt, und erwärmt das Gemisch etwa 10—15 Minuten auf dem Wasserbade. Hierbei schon scheiden sich gelbe Kristalle ab. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit kristallinisch. Das Reaktionsprodukt ist ein Phenylthioharnstoff von der Formel:



der mit 3 Mol H_2O kristallisiert.

Der Thioharnstoff löst sich in heißem Wasser, verdünnten Säuren und Natronlauge, nicht in Alkohol und Aether. Aus heißem Wasser kristallisiert er in gelblichen, sechsseitigen Tafeln aus.

Einen charakteristischen Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht; sie scheidet beim Erhitzen zunächst viel Wasser ab und bräunt und zersetzt sich dann rasch bei höherer Temperatur. Da nun der Körper sich schon bei 130° zersetzt, vorher aber nicht alles Kristallwasser abgibt, so gelang eine Wasserbestimmung nicht vollkommen.

Analyse:

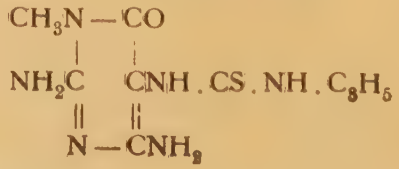
109,4 mg Subst. gaben 24,1 ccm N bei 17,5° und 741 mm,
190,4 mg Subst. gaben 131,3 mg $BaSO_4$,
164,9 mg Subst. gaben 253,8 mg CO_2 und 85,5 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}N_6OS + 3\,H_2O$

Ber. 24,42% N; 41,86% C; 5,81% H; 9,30% S.
Gef. 24,85% N; 41,98% C; 5,80% H; 9,48% S.

Anlagerung von Allylsenföl an das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

In derselben Weise wie Phenylsenföl ließ ich auch Allylsenföl auf die oben genannte Base einwirken. Zu dem in der berechneten Menge 2/1 norm. Natronlauge gelösten Pyrimidinsulfat gibt man 1 Mol Allylsenföl, das zur besseren Mischung mit absol. Alkohol verdünnt ist. Erwärmt man dann das Gemisch etwa 10 Minuten auf dem Wasserbade, so scheidet sich der Allylthioharnstoff



in gelben Kristallen ab.

Der Allylkörper löst sich ebenso wie der Phenylkörper in heißem Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, nicht aber in Ammoniak, Aether und Alkohol, gibt auch gleich der genannten Phenylverbindung beim Eindampfen mit rauchender Salpetersäure einen roten Rückstand. Aus heißem Wasser kristallisiert er in farblosen Prismen.

Analyse:

106,1 mg Subst. gaben 29,1 ccm N bei 19,5° und 751 mm,
121,8 mg Subst. gaben 177,8 mg CO_2 und 65,3 mg H_2O,
174,1 mg Subst. gaben 150,3 mg $BaSO_4$.

$C_9H_{14}N_5OS + H_2O$

Ber. 30,88% N; 39,70% C; 5,89% H; 11,76% S.
Gef. 31,05% N; 39,81% C; 6,00% H; 11,86% S.

Einwirkung von salpetriger Säure auf 1-Methyl-2. 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin-Azimid.

Die Darstellung des Azimids aus 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin gelingt am besten bei Verwendung eines großen Ueberschusses von salpetriger Säure. Man bringt das Pyrimidinsulfat in wenig Wasser und fügt eine Lösung von Natriumnitrit hinzu. Es scheidet sich dann ein rötlicher Körper aus, der aus heißem Wasser nach Behandlung mit Tierkohle in farblosen, büschelförmig gruppierten Nadeln kristallisiert.

Das Azimid löst sich leicht in heißem Wasser, in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren, schwer in Essigsäure und Ammoniak. Es hat keinen Schmelzpunkt und ist trotz des hohen Stickstoffgehaltes nicht explosiv.

An der Luft getrocknet enthält es ½ Mol Kristallwasser, das aber beim Erhitzen auf 160° fortgeht.

Beim Erhitzen verloren 265,4 mg — 13,8 mg.

Ber. 5,14% H_2O.
Gef. 5,20% H_2O.

Analyse des lufttrockenen Körpers:

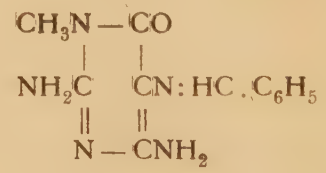
102,1 mg Subst. gaben bei 20,5° und 760 mm 43 ccm N.
136,4 mg Subst. gaben 171,7 mg CO_2 und 49,2 mg H_2O.

$C_5H_6N_6O + \frac{1}{2} H_2O$

Ber. 34,28% N; 48,00% C; 4,00% H.
Gef. 34,33% N; 48,12% C; 4,03% H.

Anlagerung von Benzaldehyd an das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

Durch Einwirkung von Benzaldehyd auf die oben genannte Base entsteht das 5-Benzyliden-1-methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin von der Konstitution:



Man löst das Sulfat der Base in heißem Wasser, gibt zu der Lösung die berechnete Menge 1,1 norm. Natronlauge und nach Zusatz von wenig Alkohol die äquivalente Menge Benzaldehyd. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Kondensationsprodukt in dichten, gelben Flocken ab.

Die Benzylidenverbindung läßt sich aus Alkohol gut umkristallisieren und bildet dann gelblich gefärbte Nadeln, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser ist die Substanz sehr wenig löslich, leicht dagegen in verdünnten Säuren. Wird sie mit Wasser oder verdünnten Säuren ge-

kocht, so tritt Zersetzung ein, indem der angelagerte Benzaldehyd wieder abgespalten wird.

Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen energisch reduziert. Dampft man eine Probe der Substanz mit Salpetersäure ein, so hinterläßt sie einen purpurroten Rückstand.

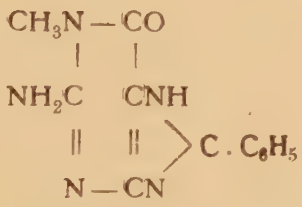
Analyse:

103,7 mg Subst. gaben bei 17° und 780 mm 22,95 ccm N,
143,9 mg Subst. gaben 291,8 mg CO_2 und 74,2 mg H_2O.

$C_{12}H_{13}N_5O + H_2O$:

Ber. 26,81% N; 55,17% C; 5,75% H.
Gef. 26,67% N; 55,30% C; 5,90% H.

Um die Benzylidenverbindung in das 1-Methyl-8-phenylguanin



zu überführen, wurde sie in siedendem Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von der berechneten Menge wasserfreien Eisenchlorids in Alkohol hinzugefügt. Die anfangs dunkel gefärbte Flüssigkeit wird beim Kochen heller, während sich ein gelblich gefärbter, kristallinischer Niederschlag, das 1-Methyl-8-phenylguanin, abscheidet, das sich in heißen Säuren löst, in Wasser, Alkohol und Ammoniak aber unlöslich ist. Beim Kochen mit Säuren wird daraus kein Aldehyd mehr abgespalten. Eine mit Salpetersäure eingedampfte Probe der Substanz hinterläßt einen gelblichen Rückstand.

Zur Reinigung wurde das Methylphenylguanin in verdünnter Salzsäure gelöst und aus der filtrierten Lösung durch

Ammoniak wieder gefällt. Wie seine Stammsubstanz, das Guanin, fällt es als feines Pulver aus, das keine deutliche kristallinische Struktur erkennen läßt. Die Substanz wurde bei 160° getrocknet und analysiert. Die Analyse ergab folgende Werte:

109,5 mg Subst. gaben bei 21° und 741 mm 28,3 ccm N,
107,7 mg Subst. gaben 236,1 mg CO_2 und 45,0 mg H_2O.

$C_{12}H_{11}N_5O$

Ber. 29,05% N; 59,75% C; 4,56% H.
Gef. 28,88% N; 59,79% C; 4,68% H.

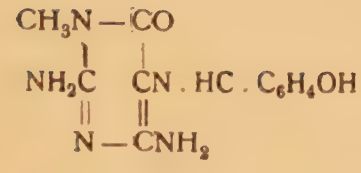
Löst man das 1-Methyl-8-phenylguanin in heißer 25%iger Salzsäure, so scheidet es sich beim Erkalten als Chlorhydrat in feinen Kristallen wieder ab. Eine Analyse des auf Ton getrockneten Chlorhydrates ergab für Stickstoff und Chlor folgende Werte, nach denen es 2 Mol Kristallwasser enthält.

116,0 mg Subst. gaben bei 23,5° und 756 mm 22,8 ccm N,
99,0 mg Subst. gaben 45,0 mg AgCl.

Ber. 22,45% N; 11,33% Cl.
Gef. 22,03% N; 11,25% Cl.

Anlagerung von Salizylaldehyd an das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

1 g des 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidinsulfates wird in der berechneten Menge 1/1 norm. Natronlauge gelöst und darauf ½ g Salizylaldehyd hinzugefügt, dessen Mischbarkeit mit der Lösung der Base zweckmäßig durch Zusatz von etwas Alkohol vergrößert wird. Wird nun durch schnelles Schütteln eine feine Verteilung des Aldehyds in der Flüssigkeit bewirkt, so scheidet sich das Kondensationsprodukt — das 5-Oxybenzyliden-1-methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin



kristallinisch ab.

Der Körper läßt sich durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol rein gewinnen. Er bildet dann gelbe, vierseitige Tafeln, die bei 248° schmelzen.

In verdünnten Säuren löst sich die Verbindung leicht, schwerer in Alkalien, Ammoniak und Alkohol; in kaltem Wasser ist sie unlöslich. Schon durch Kochen der Substanz mit Wasser tritt eine teilweise Zerlegung in Base und Aldehyd ein, die durch Erhitzen mit Säuren vollständig wird. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet die Verbindung beim Erwärmen das Silber metallisch ab.

Analyse:

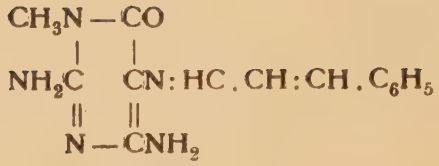
120,3 mg Subst. gaben bei 20° und 737 mm 28,85 ccm N,
163,0 mg Subst. gaben 332,6 mg CO_2 und 74,1 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}N_5O_2$

Ber. 27,03% N; 55,60% C; 5,02% H.
Gef. 27,00% N; 55,65% C; 5,09% H.

Anlagerung von Zimtaldehyd an das 1-Methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin.

Behandelt man in derselben Weise wie bei der Darstellung der Oxybenzylidenverbindung angegeben ist, das in der berechneten Menge 1/1 norm. Natronlauge gelöste Pyrimidinsulfat mit Zimtaldehyd, so entsteht das 5-Cinnamyliden-1-methyl-2, 4, 5-triamino-6-oxypyrimidin, das folgende Konstitution hat:



Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol erhält man den Körper in feinen, gelben Nadeln, die bei 233° schmelzen.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser unlöslich. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht, schwerer dagegen in Alkalien und Ammoniak.

Kocht man die Substanz mit verdünnter Säure, so wird sie wieder in ihre Komponenten gespalten. Ammoniakalische Silberlösung wird durch sie beim Erwärmen reduziert.

Analyse:

99,2 mg Subst. gaben bei 21° und 747 mm 21,6 ccm N, 100,4 mg Subst. gaben 215,3 mg CO_2 und 54 mg H_2O.

$C_{14}H_{15}N_5O + H_2O$

Ber. 24,39% N; 58,54% C; 5,92% H.

Gef. 24,40% N; 58,48% C; 6,02% H.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Wilhelm Traube im chemischen Institut der Königl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Traube für diese Anregung, sowie für die mir bei der Ausarbeitung erwiesene wertvolle Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Sr. Exzellenz Herrn Wirkl. Geh. Rat Prof. Dr. Emil Fischer möchte ich an dieser Stelle für das mir erwiesene Wohlwollen aufrichtig danken.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Dietrich Heinrich Wienberg, wurde als Sohn des Bauerngutsbesitzers Hermann Wienberg und seiner verstorbenen Ehefrau Adelheid geb. Winkelmann am 28. August 1874 zu Emtinghausen im Herzogtum Braunschweig geboren. Ich bin evangelischen Glaubens, bin preußischer Staatsangehöriger. Bis zu meiner Konfirmation besuchte ich die Gemeindeschule und darauf von Ostern 1890 bis Februar 1895 die Präparande und das Lehrerseminar zu Verden a. d. Aller. Im April 1895 wurde ich als Lehrer angestellt. Im Herbst 1912 bestand ich die Reifeprüfung an der Oberrealschule I zu Hannover. Immatrikuliert auf der Königl. Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin, studierte ich Chemie, Physik und Mathematik. Am 5. November 1913 bestand ich die Verbandsprüfung für die anorganische, am 3. Februar 1914 die für die organische Chemie. Die vorliegende Doktorarbeit begann ich im Herbst 1914 und beendete sie im Dezember 1915. Die Promotionsprüfung fand am 31. Januar 1918 statt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren: Blasius, Byk, Dessoir, Erdmann, E. Fischer, Fock, Frank, Frischeisen-Köhler, Gabriel, Geiger, van't Hoff, Houben, Knoblauch, Lasson, Lehmann-Fihlés, Liebisch, Marten, R. M. Meyer, Münsterberg, Nernst, Planck, Reich, Riehl, Roethe, Rubens; E. Schmidt, Spranger, Stumpf, Traube, Wagner, Wehnelt, Weinstein, Wichelhaus.

Allen diesen Herren bin ich steten Dank schuldig.